



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09289038 A**(43) Date of publication of application: **04.11.97**

(51) Int. Cl

H01M 10/40
C08F214/22
C08F216/14
G01N 27/409
H01M 6/18
H01M 8/02

(21) Application number: **08102654**(22) Date of filing: **24.04.96**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **HOSHI NOBUHITO**
KUROKI MASAKATSU
IKEDA MASANORI

(54) **POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND
 BATTERY USING IT**

components.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer solid electrolyte material with high ionic conductivity, high working capability, high softness, and high mechanical strength, and a battery using this material by forming the polymer solid electrolyte with a specific weight parts of a specific copolymer, an electrolyte, and a plasticizer.

SOLUTION: A copolymer of (a) component of a polymer solid electrolyte contains at least one kind of a monomer unit comprising trifluorovinylether represented by formula (in the formula, X is a perfluoroalkyl group having 1-18 carbon atoms, the end of the carbon chain may be hydrogenated, and an ether group may be contained in the chain.), and a monomer unit comprising vinylidene fluoride. As an electrolyte of (b) component, inorganic acids, organic acids, and salts of them are listed. As the plasticizer of (c) component, ethylene carbonate or the like is listed. (a) and (c) components are 5-90 pts.wt., and (b) component is 1-90 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the sum of (a), (b), and (c)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-289038

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	B
C 0 8 F 214/22	MMM		C 0 8 F 214/22	MMM
216/14	M K X		216/14	M K X
G 0 1 N 27/409			H 0 1 M 6/18	E
H 0 1 M 6/18			8/02	P
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-102654

(22)出願日 平成8年(1996)4月24日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 星 信人

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 黒木 正勝

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 池田 正紀

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質及びそれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】 高いイオン伝導度を有し、加工性、柔軟性、機械的強度に優れた高分子固体電解質用材料、及びこれをイオン移動媒体に用いた電池を提供する。

【解決手段】 フッ素化ビニルエーテル単量体とビニリデンフルオライド単量体を有する共重合体5～90重量部と電解質1～90重量部と可塑剤5～90重量部からなる高分子固体電解質、及び該高分子固体電解質を介して電極が接合した電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(1)で表されるトリフルオロビニルエーテルからなるモノマー単位の少なくとも1種、及びフッ化ビニリデンからなるモノマー単位を含む共重合体、



(式中、Xは炭素数1～18個のパーフルオロアルキル基であり、これらの基では炭素鎖の末端が水素化されていてもよく、また炭素鎖中にエーテル基を含有していてもよい。)(b) 電解質、及び(c) 可塑剤を成分とする高分子固体電解質であって、且つ(a)、(b)、

(c) 成分の和100重量部に対して(a)成分が5～90重量部、(b)成分が1～90重量部、(c)成分が5～90重量部であることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 請求項1の高分子固体電解質を介して電極が接合したことを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性、及びイオン伝導性に優れた高分子材料並びにこれをイオン移動媒体として用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、従来の電解液をイオン移動媒体とした電池に比べ、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層体形成、パッケージの簡略化、軽量化が期待されている。この固体電解質材料として、イオン伝導性のセラミック材料またはポリマー材料が提案されているが、前者のイオン伝導性セラミック材料はもろい性質を有し電極との積層体形成が難しい。一方イオン伝導性ポリマー材料は加工柔軟性を有するため固体電解質材料として電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができるなど好ましい。

【0003】このポリマー固体電解質の試みとして、Wrightによりポリエチレンオキシドのアルカリ金属塩複合体が、British Polymer Journal, 7 p319 (1975)に報告され、以来ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンエーテル系材料を中心として、ポリアクリロニトリル、ポリホスファゼン、ポリシロキサンなどを骨格とした固体電解質材料が活発に研究されている。

【0004】これらポリマーをマトリックスとして金属塩を含有させ固溶させた高分子固体電解質のイオン伝導度は電解液のイオン伝導度に比較してかなり小さく、これを用いて構成した電池は充放電電流密度が限定されるなどの問題を有する。このため、高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質材料が要求されている。Gozd

zらはフッ化ビニリデンと8～25重量%のヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体を用い、これに電解質と大量の可塑剤を含ませることで比較的高いイオン伝導度を有する高分子電解質材料を報告している(米国特許第5296318号明細書)。しかしこの場合、大量の電解質と可塑剤を加えた状態では高分子電解質材料の強度が大幅に低下するため、高分子電解質材料のフィルムをロールで扱う際に張力を加えると容易に破損したり、電極と積層した場合にわずかな圧力で押しつぶされて短絡するなどの問題が生じ、電池の製造プロセスや信頼性の点で十分な機械的特性を有するとは言い難かった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、大量の電解質と可塑剤を含浸した状態に於いても、高いイオン伝導度を有し、加工性、柔軟性、機械的強度に優れた高分子固体電解質を提供するとともに、これをイオン移動媒体に用いた固体電池を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の問題を解決する手段として、本発明者らは新たに高分子材料について検討し、十分な強度をもち、かつイオン伝導度の高い高分子固体電解質材料を得るべく検討を重ねた結果、本発明を得るに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

(1) (a) 下記一般式(1)で表されるトリフルオロビニルエーテルからなるモノマー単位の少なくとも1種、及びフッ化ビニリデンからなるモノマー単位を含む共重合体、



(式中、Xは炭素数1～18個のパーフルオロアルキル基であり、これらの基では炭素鎖の末端が水素化されていてもよく、また炭素鎖中にエーテル基を含有していてもよい。)(b) 電解質、及び(c) 可塑剤を成分とする高分子固体電解質であって、且つ(a)、(b)、

(c) 成分の和100重量部に対して(a)成分が5～90重量部、(b)成分が1～90重量部、(c)成分が5～90重量部であることを特徴とする高分子固体電解質。

(2) 上記1の高分子固体電解質を介して電極が接合したことを特徴とする電池。

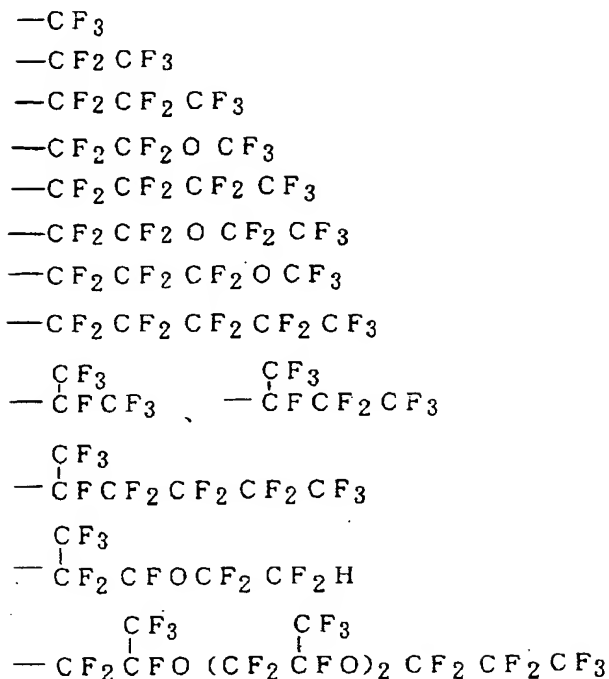
【0007】以下本発明の高分子固体電解質及び電池の構成要素について説明する。本発明の高分子固体電解質の(a)成分として用いられる共重合体は十分にフッ素化された構造を有する高分子化合物であり、耐熱性、酸化還元安定性に優れた性質を提供するものである。一般式(1)においてXは、炭素数1～18個のパーフルオロアルキル基であり、これらの基では、炭素鎖の末端が水素化されていてもよく、また炭素鎖中にエーテル基を含有していてもよい。

【0008】Xの具体的な例としては下記化1に示すも

のが挙げられる。

【0009】

【化1】



【0010】本発明の高分子固体電解質の(a)成分である共重合体は、一般式(1)で表されるトリフルオロビニルエーテルからなるモノマー単位の少なくとも1種と、フッ化ビニリデンからなるモノマー単位とを含んでいれば良いが、通常は一般式(1)で表されるモノマー成分を1~50重量%、好ましくは5~30重量%、フッ化ビニリデン成分を50~99重量%、好ましくは70~95重量%含んでいる。またこれらの成分以外のモノマー成分を49重量%以下、好ましくは20重量%以下の範囲で1種または2種以上含んでも良く、そのような例としてテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等の含フッ素モノマーの他、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリルアミド、アクリル酸リチウム、メタクリル酸リチウム、メチルメタクリレート、スチレン等が挙げられる。

【0011】該共重合体は、一般的なラジカル重合で合成することができる。重合は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等のいずれの方法によっても行なうことができる。重合開始剤としては例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシド、ヘptaフルオロブチルパーオキシド、3,5,6-トリクロロパーフルオロヘキサノイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸カリウム、過硫酸アン

モニウム等があげられる。

【0012】本発明における(a)成分の添加量は上記(a),(b),(c)成分の和100重量部に対して5~90重量部、好ましくは10~60重量部である。添加する(a)成分が全体の5重量部未満では高分子固体電解質が非常にもろいものとなり、90重量部を超える値ではイオン伝導性が十分でない。本発明の(b)成分である電解質としては無機塩、有機塩、無機酸、有機酸のいずれも使用可能である。この例として、たとえば10 テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸などの無機酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ポリフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸などの有機酸、及びこれら有機酸、無機酸の塩が挙げられる。またオリゴマー状または高分子状の多価電解質を使用することもできる。さらにこれらの有機酸、無機酸、及びこれらの塩の混合物も電解質として使用可能である。この塩型の電解質のカチオンとしてプロトン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属などの単独または混合状態で用いることができるが好ましくはリチウムやナトリウム等のアルカリ金属が使用される。このカチオン種は使用する用途によって異なるため電解質の種類は限定されない。たとえば、本発明の高分子固体電解質を用いてリチウム電池として利用する場合は、添加する電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム二次電池として利用する場合、広い電位領域を使用するため、電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、この例として、 CF_3SO_3Li 、 $C_4F_9SO_3Li$ などのフッ素スルホン酸リチウム塩、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ に代表されるスルホニルイミドリチウム塩、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 等を挙げることができる。

【0013】本発明における(b)成分の添加量は上記(a),(b),(c)成分の和100重量部に対して1~90重量部、好ましくは10~60重量部である。添加する(b)成分が1重量部未満ではイオン伝導性が十分でなく、90重量部を超えると高分子固体電解質が非常にもろいものとなる。本発明の(c)成分である可塑剤は高分子固体電解質のイオン解離促進、加工性、柔軟性などの強度調整などのために用いられる。この可塑剤として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート化合物、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフランなどのエーテル化合物、ブチロラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチルなどのエステル化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル化合物などの低分子有機化合物、ジグリムやテトラグリムなどのオ

リゴエチレンオキシドおよびこれらの誘導体を用いることができる。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの脂肪族ポリエーテル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ（ビニリデンフルオライド・ヘキサフルオロプロピレン）共重合体などのフッ素系ポリマー、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエステル、脂肪族カーボネートなどのポリマーを上記の可塑剤と混合した混合物も可塑剤として利用することもできる。

【0014】本発明の高分子固体電解質をリチウムイオン電池の電解質として用いる場合には、環状カーボネート、鎖状カーボネート、エステル化合物から選ばれた化合物、及びその混合物が好ましく用いられる。本発明において、(c)成分は、これを添加することによって高分子固体電解質の柔軟性とイオン伝導度を上げることができる。(c)成分の添加量は上記(a)、(b)、(c)成分の和100重量部に対して5~90重量部、好ましくは30~80重量部である。添加する(c)成分が全体の5重量部未満ではイオン伝導度の向上が十分でなく、90重量部を超えると高分子固体電解質が非常にろいものとなる。

【0015】以上説明した(a)、(b)、(c)成分を用いて固体電解質を構成する場合、3者の均一な混合物としても良いし、ポリマー(a)を発泡などの処理によって多孔質構造とし、そこに(b)、(c)成分を不均一に混合させて用いても良い。以上説明した(a)共重合体、(b)電解質、(c)可塑剤を利用する用途に応じて構成要素を選び固体電解質を構成する。さらに必要があれば、さらに他のポリマー、セラミック、金属を機械的強度、耐熱性調整のため添加させることができる。

【0016】本発明の高分子固体電解質の製造方法は、たとえば上記の高分子固体電解質の構成要素を均一混合した後、所定形状に成形加工する方法があげられる。具体的には、構成要素の溶液を基板上に塗布してシート状に形成する方法、構成要素を加熱熔融状態で成形したのち冷却加工する方法、粉末状の構成要素を所定形状に圧縮成形する方法などいずれも使用可能である。また、あらかじめ所定形状に成形したポリマーに電解質と可塑剤を順次拡散させる方法も用いることができる。具体的にはキャストあるいは熔融などで得られたポリマーフィルムを電解質と可塑剤に浸して含浸させる方法、有機溶媒で膨潤させたフィルムを電解質と可塑剤に浸して有機溶媒を置き換える方法などいずれも可能であり、電極をとりつけた状態で電解質と可塑剤を含浸させてもよい。また、高分子固体電解質の一般式(1)の化合物と電解質、可塑剤とともに重合性モノマー、必要があれば開始剤を混合した後、熱、電子線、放射線などの放射エネルギー照射によって混合物中に重合体を形成させることもできる。さらに、成形加工した高分子固体電解質の強度、溶媒含有性調節などの目的で、放射エネルギーを照

射して変性することも可能である。

【0017】本発明の電池は、上記の高分子固体電解質を介して、正極及び負極が接合した構造を有する電池であり、一次電池及び二次電池として利用できる。たとえば電池がリチウム電池の場合、本発明の高分子固体電解質に添加する電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。この際、電池の正極、及び負極として、リチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。この正極物質として、負極に対し高い電位を有する材料を選ぶ。この例として、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (MはCo、Ni、Mn、Feの混合体)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y < 2$)、結晶性 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 、アモルファス状 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_{1.2-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 < x' < 1.2$)などの酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{3-z}\text{NbSe}_3$ ($0 < z < 3$)などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物を挙げることができる。

【0018】また負極として、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いる。この例として、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金などの金属リチウム、グラファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物にリチウム固溶体などのセラミックス等が挙げられる。ただし、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、導電性を有する材料であればよいので上記に限定されない。

【0019】本発明の電池に用いる正極及び負極は上記の材料を所定の形状に成形加工する。電極の形態として、連続体または粉末材料のバインダー分散体のいずれも使用可能である。前者の連続体の成形方法として、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、溶融加工、焼結、圧縮などが用いられる。また、後者の方法は、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する。このバインダー材料としてポリマー、ポリマー前駆体、金属などが用いられ、本発明の高分子固体電解質をバインダーとして利用することができる。また、正極、または負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、集電体を基板に上記の方法で形成した電極とすることができる。また、正極／高分子固体電解質／負極の構造で構成した電池に本発明の高分子固体電解質の構成要素である可塑剤、電解質を含浸や拡散などの方法で導入することができる。

【0020】電池の形態は、リチウム電池の場合、正極と負極が高分子固体電解質を介して接合した構造を有する。例えば、シート状の構成要素を順次積層した正極／高分子固体電解質／負極を単位としてシート状やロール

【００２１】本発明の高分子固体電解質は柔軟性、加工性、機械的強度に優れるため、上記のリチウム電池に留まらず、アルカリ電池、鉛電池、ニッケル水素電池、燃料電池、光電気化学電池、電気化学センサーなど種々の電気化学素子、装置に応用できるため産業上有用である。

【発明の実施の形態】以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明する。本発明の高分子固体電解質のイオン伝導度は、高分子固体電解質を金属電極で挟み込み電気化学セルを構成し、電極間に交流を印可して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用い、コールコールプロットの実部抵抗切片から計算した。

【製造例１】３００ｍｌの耐圧ステンレス容器に、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）１．８ｇ（一般式（１）において $X=CF_2CF_2CF_3$ としたもの）、トリクロロトリフルオロエタン（以下、 $CFCl_3$ と称す。）２５ｍｌ、ヘプタフルオロブチルパーオキシドの５％、 $CFCl_3$ 溶液１ｍｌを仕込み、反応器内を窒素置換した後、 $-78^{\circ}C$ に冷却して真空にした。この中にフッ化ビニリデン１２．２ｇを仕込み、室温で２０時間攪拌した。反応後、未反応のフッ化ビニリデンをパージして白色粉末状の反応生成物を取り出し、乾燥して１２．５ｇの白色固体を得た。重ＤＭＳＯ中で測定したＮＭＲスペクトルから求められた、共重合体中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）モノマー単位の含量は重量比換算で１４％であった。以下、この反応生成物をポリマーＡとする。

【実施例１】製造例１で合成したポリマーＡ（１ｇ）に LiBF_4 のエチレンカーボネート（ＥＣ）／プロピレンカーボネート（ＰＣ）混合溶媒（１：１）溶液（１ｍｏｌ／ｌ）４ｇ（ＥＣ：１．９５６ｇ、ＰＣ：１．７６８、 LiBF_4 ：０．２７６ｇ）、アセトン１０ｇを混合し、５０℃に加熱して均一混合物とした後、キャストして高分子電解質フィルムを作製した。該フィルムをステンレスシートを電極として挟み込み、インピーダンス測

【実施例２】製造例１で得たポリマーＡを用い、実施例１と同じ操作で作成したフィルム（膜厚３００μｍ）を１０mm幅に切り出し、オリエンテック製RTM-500引っ張り試験機を用い、チャック間を３０mmとして、１０mm／分の定速で引っ張ったところ、サンプルは１３５％伸張した後に破断し、破断時の応力は２．４kg/cm²であった。

【比較例１】ポリマーＡに代えて、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（共重合体中のヘキサフルオロプロピレンは１２重量％、以下これをポリマーＢとする。）を用いた以外は、実施例１と同様にフィルムを作成してイオン伝導度を測定した結果、室温イオン伝導度 $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

20 【比較例 2】ポリマー B (1 g) を用いて実施例 2 と同様に試験片を作成して引っ張り試験機にかけた。サンプルはもろく、22% 伸びた時点で破断し、破断時の応力は 0.3 kg/cm^2 であった。比較例 2 と実施例 2 の応力-伸び曲線を図 1 に示す。この組成では、ポリマー B は製造例 1 で合成したポリマー A を用いた電解質材料と比較すると、イオン伝導度は同等であるが、フィルムの伸びと強度は大幅に劣っていることがわかる。

【実施例 3】共重合体に電解質と可塑剤を添加すること
30 による電解質材料の機械的な強度の変化を調べるため、
製造例 1 で得たポリマー A と、比較例に用いたポリマー
B の 2 種を用いて両者の特性を比較した。それぞれの共
重合体 1 g にアセトン 10 g と、表 1 記載の量の Li B
F₄ のエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカー
ボネート (PC) 混合溶媒 (1 : 1) 溶液 (1 mol /
1) を混合し、キャストして得たフィルムを実施例 2 と
同様の条件で引っ張り試験機にかけた。両者を比較した
結果を表 1 に示すが、本発明のパーフルオロ (ビニルエ
ーテル) はフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレ
40 ン共重合体と比較して機械的強度に優れていることがわ
かる。特に、多量の電解質と可塑剤を加えた組成におい
て、本発明の共重合体からなる電解質材料は優れた機械
的特性を示す。

【表 1】

[電解質+可塑剤の重量] /[共重合体重量]	破断時の伸び (%)		[ポリマーAを用いた場合の伸び] / [ポリマーBを用いた場合の伸び]	破断時応力(kg/cm ²)		[ポリマーAを用いた場合の破断時応力] / [ポリマーBを用いた場合の破断時応力]
	ポリマーA	ポリマーB		ポリマーA	ポリマーB	
1.0	650	495	1.3倍	87.4	52.9	1.7倍
3.0	143	66	2.2倍	3.5	1.3	2.7倍
4.0 ^{a)}	135	22	6.1倍	2.4	0.3	7.5倍

ポリマーA：フッ化ビニリデンとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）からなる共重合体

ポリマーB：フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンからなる共重合体

電解質+可塑剤：LiBF₄のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）

混合溶媒（1：1）溶液（1mol/l、重量比はEC：PC：LiBF₄=48.9：44.2：6.9）

a)：実施例2と比較例2の結果

【0030】

【製造例2】製造例1と同様の操作で、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）11.2gとフッ化ビニリデン12.2g、ヘプタフルオロブチルパーオキシドの5%CFCl₃溶液1mlを室温で20時間反応させ、乾燥して22.5gの白色固体を得た。重DMSO中で測定したNMRスペクトルから求められた、共重合体中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の含量は重量比換算で48%であった。

【0031】

【実施例4】実施例1と同様の操作で、製造例2で得た共重合体（1g）、LiBF₄のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）混合溶媒（1：1）溶液（1mol/l）1g（EC：0.489g、PC：0.442g、LiBF₄：0.069g）、アセトン10gからフィルムを作成したところ、室温イオン伝導度は $7.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0032】

【製造例3】製造例1と同様の操作で、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）1.8gとフッ化ビニリデン8.7g、ヘプタフルオロブチルパーオキシドの5%CFCl₃溶液1mlを反応させ、乾燥して9.5gの白色固体を得た。この反応生成物をポリマーCとする。重DMSO中で測定したNMRスペクトルから求められた、ポリマー中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の含量は重量比換算で13%であった。

【0033】

【実施例5】実施例1と同様の操作で、製造例3で得たポリマーC（1g）、LiBF₄のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）混合溶媒（1：1）溶液（1mol/l）1g（EC：0.489g、PC：0.442g、LiBF₄：0.069g）、アセトン10gからフィルムを作成したところ、室温イオン伝導度は $6.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0034】

【実施例6】水酸化リチウム、酸化コバルトを所定量混合した後、750℃で5時間加熱して平均粒径10μmのLiCoO₂粉末を合成した。該粉末とカーボンブラックと、ポリビニリデンフロライド（呉羽化学工業（株）製KF1100）のN-メチルピロリドン溶液（5重量%）に混合分散してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成は、LiCoO₂（85%）、カーボンブラック（8%）、ポリマー（7%）とした。このスラリーをアルミ фоль上にてドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚110μmのシートを作製した。該LiCoO₂シートを2cm角に切断し、この表面に実施例1で作製した高分子固体電解質フィルム（2.5cm角）を重ねた。さらにこの上に金属リチウム（2cm角）を積層して正極（LiCoO₂）／高分子固体電解質／負極（金属リチウム）の構成で電極積層体を構成した。ついで電極積層体の正極、負極にステンレス端子を取り付け、ガラスセルの端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。該電池を充放電機（北斗電工製101SM6）を用い電流密度0.1mA/cm²の電流密度で充放電を行なった。充電後の電極間電位は4.2V（定電流後4.2V定電位充電）であり充電が確認できた。また、放電はカットオフ電圧2.7V定電流放電で行った結果、繰り返し充放電が可能であり二次電池として作動することがわかった。

【0035】

【実施例7】平均粒径10μmのニードルコックス粉末に、実施例6で用いたポリビニリデンフロライドのN-メチルピロリドンの5%溶液を混合してスラリーを作製した（乾燥重量混合比：ニードルコックス（92%）、ポリマー（8%））。該スラリーを金属銅シートにドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚120μmでフィルム（電極層）を形成した。該フィルムを2cm角に切断した後この表面上に、実施例1で作成した高分子固体電解質フィルムを2.5cmに切断して積層し、ついで実施例6で作製したLiCoO₂電極を積層して正

極 (LiCoO_2) / 高分子固体電解質 / 負極 (コークス) で接合した電池を形成した。ついで、電池を電極付きガラスセルに封入した後、実施例6と同様に充放電機にて充放電を行った。電流密度 0.1 mA/cm^2 で定電流低電位 (4.2 V) 充電、定電流放電 (2.7 V カットオフ) を行った結果、充電後の電池電圧は 4.2 V であり、繰り返し充放電可能であった。

【0036】

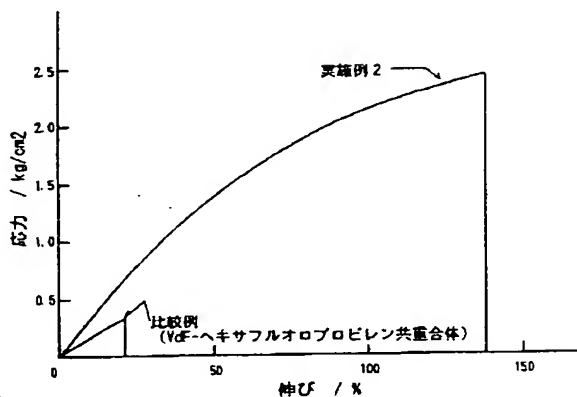
【発明の効果】本発明の共重合体を用いた高分子固体電

解質材料は、高いイオン伝導度を有し、加工性、柔軟性、機械的強度、イオン輸率に優れることから、これをイオン移動媒体に用いることにより、十分な機械的強度を有する固体電池を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いたパーフルオロビニルエーテル・フッ化ビニリデンコポリマーと市販フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマーの応力-歪み曲線の比較を示すグラフ図。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成8年5月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

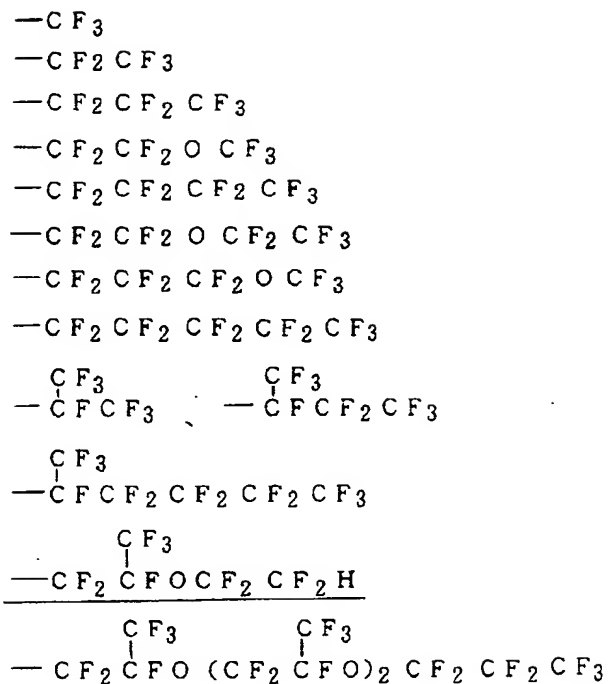
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【化1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 8/02

識別記号

庁内整理番号

FI

G01N 27/58

技術表示箇所

A